

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-325689

(43)Date of publication of application : 10.12.1996

(51)Int.Cl.

C23C 2/00
C23C 2/06
C23C 2/26
// C23C 22/73
C23G 1/00

(21)Application number : 07-131703

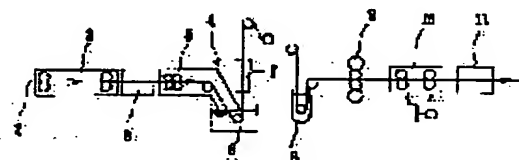
(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 30.05.1995

(72)Inventor : HIRATA MASAHIRO
FUKUI SEIJI
SUZUKI SHINICHI
OGAWA YUTAKA**(54) EQUIPMENT FOR MANUFACTURING HOT DIP GALVANIZED HOT ROLLED STEEL SHEET EXCELLENT IN LUBRICITY AND CHEMICAL CONVERSION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To give excellent lubricity and chemical conversion by providing an oxide film forming equipment for improving lubricity on continuous hot dip galvanizing line and forming inorganic oxide film on galvanized steel sheet surface.

CONSTITUTION: Hot rolled steel sheet (strip) 1 is introduced into pickling equipment 2 and surface oxide caused by hot rolling is pickled and is washed with a cleaning device 3. Next, the steel sheet is heated within optimum temperature range and then is dipped into hot dip galvanizing plating bath 6 and is plated. As necessary, the steel sheet is subjected to heating and alloying treatment in an alloying furnace and is cooled down nearly to a normal temperature and then a galvanized steel sheet shape is straightened with a skin pass rolling mill 9. Afterthat, the steel sheet is introduced into the oxide film forming equipment 20 for improving lubricity and press formability is enhanced by forming the inorganic oxide film. As the inorganic component of oxide film for this sake, one kind or \geq two kinds selected from Mn, Mo, P, Co, Ni, W, V and B are exemplified.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 17.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325689

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	2/00		C 2 3 C	2/00
	2/06			2/06
	2/26			2/26
// C 2 3 C	22/73			22/73
C 2 3 G	1/00		C 2 3 G	1/00
				A
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)				

(21)出願番号 特願平7-131703

(22)出願日 平成7年(1995)5月30日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 平田 雅裕

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(72)発明者 福井 政治

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(72)発明者 鈴木 真一

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内

(74)代理人 弁理士 名嶋 明郎 (外2名)

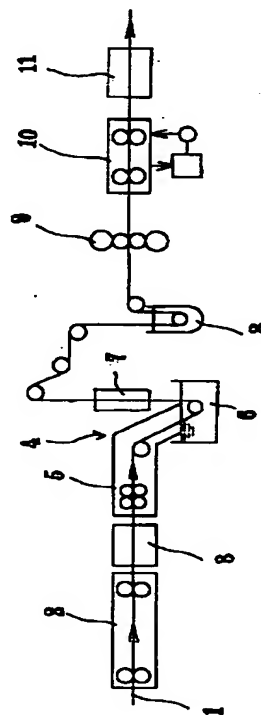
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 潤滑性、化成処理性に優れた溶融亜鉛系めっき熱延鋼板の製造設備

(57)【要約】

【目的】 本発明は、溶融亜鉛系めっき熱延鋼板の表面に連続的にプレス性等に優れた潤滑性向上用酸化膜を生成する製造設備を提供する。

【構成】 酸洗装置2と、洗浄装置3と、溶融亜鉛系めっき装置4と、冷却装置8と、調質圧延機10と、潤滑性向上用酸化膜生成装置11と、乾燥装置12を連設した潤滑性、化成処理性に優れた溶融亜鉛系めっき熱延鋼板の製造設備である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸洗装置と、洗浄装置と、熔融亜鉛系めっき装置と、冷却装置と、調質圧延機と、潤滑性向上用酸化膜生成装置と、乾燥装置を連設したことを特徴とする潤滑性、化成処理性に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板の製造設備。

【請求項 2】 酸洗装置と、洗浄装置と、熔融亜鉛系めっき装置と、冷却装置と、潤滑性向上用酸化膜生成装置と、乾燥装置と、調質圧延機を連設したことを特徴とする潤滑性、化成処理性に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板の製造設備。

【請求項 3】 酸洗装置と、洗浄装置と、熔融亜鉛系めっき装置と、冷却装置と、活性化処理装置と、調質圧延機と、潤滑性向上用酸化膜生成装置と、乾燥装置を連設したことを特徴とする潤滑性、化成処理性に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板の製造設備。

【請求項 4】 酸洗装置と、洗浄装置と、熔融亜鉛系めっき装置と、冷却装置と、活性化処理装置と、潤滑性向上用酸化膜生成装置と、乾燥装置と、調質圧延機を連設したことを特徴とする潤滑性、化成処理性に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板の製造設備。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、潤滑性、化成処理性に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板の製造設備に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熔融亜鉛系めっき冷延鋼板の表面に Mn、P 酸化物等を生成せしめて、潤滑性（プレス性）、化成処理性を向上することが、特開平 4-88176 号公報に開示されている。このような表面処理鋼板は、プレス成形性において摺動性が冷延鋼板以上に向上し、しかも成形時の押疵がなくなり、かつ酸化物もプレスによる剥離等がなく、化成処理性にも優れたものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記のごとき、熔融亜鉛系めっき冷延鋼板は、潤滑性、化成処理性に優れており、自動車メーカー、家電メーカー等において、採用される機運が高まりつつあるのが実情である。しかして自動車メーカー等での採用（使用）に際しては、使用量が膨大になることから大量に、しかも品質の高い潤滑性等に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板を安定して供給することが必要になることは明らかである。しかしながら上記のごとき、潤滑性等に優れた熔融亜鉛系めっき冷延鋼板は製品として新規なものであり、工業的規模で安定して製造する設備が存在せず、従って、現在のところ大量に安定して供給することができないのが実情である。また熔融亜鉛系めっき熱延鋼板も大量に安定して供給することが必要となるが、同様に製造設備上の課題がある。本発明は、このような課題を有利に解決するためなされたもの

であり、上記のごとき潤滑性等に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板を工業的規模で安定して製造する設備を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の特徴とするところは、

1) 酸洗装置と、洗浄装置と、熔融亜鉛系めっき装置と、冷却装置と、調質圧延機と、潤滑性向上用酸化膜生成装置と、乾燥装置を連設したことを特徴とする潤滑性、化成処理性に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板の製造設備。

2) 酸洗装置と、洗浄装置と、熔融亜鉛系めっき装置と、冷却装置と、潤滑性向上用酸化膜生成装置と、乾燥装置と、調質圧延機を連設したことを特徴とする潤滑性、化成処理性に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板の製造設備。

3) 酸洗装置と、洗浄装置と、熔融亜鉛系めっき装置と、冷却装置と、活性化処理装置と、調質圧延機と、潤滑性向上用酸化膜生成装置と、乾燥装置を連設したことを特徴とする潤滑性、化成処理性に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板の製造設備。

4) 酸洗装置と、洗浄装置と、熔融亜鉛系めっき装置と、冷却装置と、活性化処理装置と、潤滑性向上用酸化膜生成装置と、乾燥装置と、調質圧延機を連設したことを特徴とする潤滑性、化成処理性に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板の製造設備である。

【0005】

【作用】 上記のごとき熔融亜鉛系めっきを施す熱延鋼板としては、例えば C:0.002～0.10%、Mn:0.2～2.0%、Si:0.5%以下、P:0.02%以下、S:0.02%以下、残り不純物及び Fe からなり、このような組成に必要に応じて Ti、Nb、B 等の 1 種または 2 種以上含有せしめて成形性を向上させる。また P、Si の 1 種または 2 種以上を添加して上記 P、Si 量より多量に含有せしめた高強度熱延鋼板等で、板厚としては 0.8～6.0mm の鋼板を、まず下記のごとき酸洗して清浄化する。

【0006】 即ち、酸洗装置としては、例えば 10% 塩酸、硫酸等の水溶液を満たした酸洗タンク内へ、熱延鋼板を導き浸漬等接触せしめて、熱間圧延時に生成した酸化物等を除去し清浄化した後、洗浄装置で水洗等により洗浄して付着している酸洗液を除去する。

【0007】 洗浄後の熱延鋼板を熔融亜鉛系めっき装置としては、例えば前処理装置（加熱炉）、熔融亜鉛系めっき浴槽、合金化炉等から構成し、熱延鋼板（帯）を連続的に熔融亜鉛系めっき装置へ導き、前処理装置で常温の熱延鋼板（帯）を熔融亜鉛系めっきに好適な温度に加熱（400～500℃）する。また例えば、結晶粒の一部が不均一になっている熱延鋼板は、前処理装置で熱処理を施し均一な結晶組織に調整し材質を均一化して、熔融亜鉛系めっき浴へ導きめっき後熔融亜鉛系めっき浴か

ら引出し、エアナイフでめっき付着量を $20 \sim 200 \text{ g/m}^2$ に調節して熔融亜鉛めっき熱延鋼板とする。また熔融亜鉛めっき熱延鋼板を溶融合金化亜鉛めっき鋼板とする場合は、引き続き加熱して熱拡散によりめっき層中へ鉄（鋼板）を $6 \sim 13\%$ 含有せしめた溶融合金化亜鉛めっき鋼板とする等、熱漬めっき装置を用いることができる。

【0008】このような熔融亜鉛めっき熱延鋼板としては、例えば亜鉛を主成分とするアルミニウム、鉄などの合金化熔融亜鉛めっき鋼板、めっき層断面方向で下層が合金化されている合金化熔融亜鉛めっき鋼板（一般にハーフアロイと称する）、片面一亜鉛合金化熔融亜鉛めっき層、他面熔融亜鉛めっき層からなるめっき鋼板、これらのめっき層上に電気めっき、蒸着めっき等により亜鉛、または亜鉛を主成分とし、鉄、ニッケルを含有する金属をめっきした熱延鋼板等がある。

【0009】上記のごとき熔融亜鉛めっき熱延鋼板のめっき温度は、 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ でありめっき後のめっき鋼板は、高温となっておりめっき鋼板表面への潤滑性向上用酸化膜の生成に際し、密着性を損う等の悪影響を及ぼすことから、冷却装置として例えば冷却の散水、冷却を満たしたタンクへ導き、めっき鋼板をほぼ常温に冷却する。

【0010】上記のごとき、冷却した熔融亜鉛めっき熱延鋼板に、後述のごとき潤滑性向上用酸化膜として、無機系酸化物を生成せしめて潤滑性等を向上させるものである。しかし亜鉛やアルミニウム等の酸化物が形成されていない、めっき表面に上記のごとき、無機系酸化物皮膜を形成した場合は、無機系酸化物皮膜の形成時にめっき層表面を均一にエッチングし皮膜の形成がなされるため、めっき層と皮膜の密着性は良好となる。しかし、熔融亜鉛めっき表面に、亜鉛やアルミニウム等の酸化皮膜が形成されている表面に、無機系酸化物皮膜を形成した場合は、無機系酸化物皮膜は薄く、また無形成部分でめっき層をエッチングした後、酸化物皮膜表面に沈着した状態で均一に形成されることがあり、このような皮膜状態になるとプレス性は、この無機系酸化物皮膜の被覆効果によるため、化成処理性は、酸化皮膜及び酸化物皮膜の何れも化成処理液に完全に溶解し、化成処理皮膜の形成が可能となり効果に差異はないが、接着剤の接着強度においては、若干低下することがある。この原因は、酸化皮膜と無機系酸化物皮膜の間の結合力が確保できないためと考えている。従って、無機系酸化物皮膜形成後の亜鉛めっき鋼板のプレス性、化成処理性、接着剤適合性を、先に形成されている酸化皮膜と無機系酸化物皮膜の皮膜結合力低下を回避することにより、一層確実に向上させることができる。

【0011】酸化皮膜と無機系酸化物皮膜の皮膜結合力低下を回避するため、活性化処理装置として、例えばアルカリ水溶液または、酸性水溶液等を満たしたタンクへ

冷却後の熔融亜鉛めっき熱延鋼板を導き、めっき層表面を活性化して無機系酸化物皮膜を形成せしめることにより、めっき層をエッチングして皮膜に供給されるZnやめっき層合金元素の酸化物や水酸化物と一体化することができ、接着剤の接着強度を確実に向上することができる。

【0012】しかる後、めっき時の高温によるめっき鋼板の形状悪化を矯正するため、冷却後または活性化処理後のめっき鋼板を調質圧延機へ導き、めっき鋼板を平坦に矯正するとともに、必要に応じてめっき表面の粗度を調整する。このような調質圧延の圧下率としては、 $0.1 \sim 1.0\%$ で確実に矯正するとともに、必要に応じてめっき表面の粗度を調整することができる。調質圧延機の入側及び／又は出側にテンションレバラーを設け、めっき鋼板の形状矯正を施すことにより矯正効果を一層高めることができ好ましい。また、このようなめっき鋼板の調質圧延は、上記のごときめっき鋼板の活性化処理後に施す他、後述のごときめっき鋼板表面に潤滑性向上用酸化膜を生成し、乾燥後に調質圧延機へ導き、上記のごときめっき鋼板の形状矯正等を施すこともできる。

【0013】引続き上記のごとき、調質圧延後のめっき鋼板を潤滑性向上用酸化膜生成装置へ導き、めっき鋼板表面に潤滑性向上用酸化膜を生成するものである。このような潤滑性向上用酸化膜としては、例えばMn、Mo、P、Co、Ca、Ni、W、V、Bの1種または2種以上からなる酸化物を生成する。このような酸化物は、クロメート皮膜と同様ガラス状の皮膜となりプレス時に、めっきのダイスへのかじりを抑制し摺動性を良好にする。更にクロメート皮膜と異なり化成処理液に完全に溶解し、均一に化成処理皮膜を形成するとともに、これらの成分は、化成処理液の含有成分でもあり化成処理液を汚染しない。このような無機系酸化物の構造は、Mn、Mo、Co、Ca、Ni、W、Vとめっき層をエッチングして皮膜に供給されるZnやめっき層合金元素の酸化物や水酸化物、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、ホウ酸塩等が複合したものと考えられ、Mn-O結合、その他金属-O結合、P-O結合、B-O結合からなるネットワークが主体で、部分的に-OH、CO₂基等が、更にはめっき層から供給される金属が置換したアモルファス状の巨大分子構造であろうと推定している。また、このような酸化物は油による洗浄工程、脱脂工程でも溶解しないので、プレス時の潤滑性能の低下、他工程にほとんど負荷を及ぼさない。

【0014】このような酸化物の熔融亜鉛めっき熱延鋼板への生成は、例えばめっき鋼板を水溶液中へ浸漬するか、水溶液を散布する等により塗布することによって確実に生成することができる。このときには亜鉛めっき鋼板の合金元素（金属）及び水溶液中の不純物が、若干酸化物中に混入するが障害にはならない。また皮膜中に混入しても障害にならない元素としては、Li、Be、C、F、Na、Mg、Al、Si、Cl、K、Ca、Ni、Mo、V、W、T

i、Fe、Rb、Sr、Y、Zn、Nb、Cs、Ba、ランタニド類のイオンや酸化物、水酸化物、リン酸塩、硫酸塩硝酸塩等はある程度（皮膜中に約10%以下）混入しても影響はない。さらにCr、Cd、Pb、Sn、Asは微量であれば、化成処理性や化成処理液への汚染に影響はなく効果は変わらない。

【0015】次に、無機系酸化物の生成範囲としては、金属量で 1mg/m^2 あればよいが、 500mg/m^2 を越えると自動車、家電のユーザーで施す化成処理において、皮膜の溶解が遅くなり化成処理皮膜の形成が不安定となるので好ましくない。従って $1\sim500\text{mg/m}^2$ 、好ましくは $1\sim200\text{mg/m}^2$ である。

【0016】上記のごとき無機系酸化物の生成方法としては、例えばMn系酸化物としては、過マンガン酸カリウム、リン酸、ホウ酸ナトリウム、モリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸、タングステン酸アンモニウム、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、バナジン酸アンモニウム、コバルト、ニッケル、カルシウム等の塩化物、硫酸塩あるいはリン酸塩として 1g/l ～溶解限、反応を促進するためリン酸、硫酸、硝酸、塩酸、フッ化物等を添加した浴を用いることができる。

【0017】このようにして、めっき鋼板表面に潤滑性向上用酸化膜を生成した後、乾燥装置へ導き、温風または電熱あるいは加熱ロールとの接触により、酸化膜中の水分を除去するものである。また場合によっては、潤滑性向上用酸化膜生成後乾燥に先立ち、洗浄装置を設け水洗、湯洗等により洗浄することもできる。

【0018】上記のごとく、生成せしめた無機系酸化物を熟成することによって無機系酸化物との化合物の脱水縮合反応（架橋反応）と還元反応が同時に起こり、酸化物を中性またはアルカリで難溶解性に還元することからプレス後の脱脂処理に際し、酸化物の液中への溶出を確実に抑制することができることから酸化物の溶出による脱脂液の汚染を抑制し、脱脂液の寿命及び廃水処理への負荷を軽減することができる。

【0019】その熟成方法としては、前記のごとき無機系酸化物の乾燥に際し、加熱保持することによって確実に熟成することができる。即ち、無機系酸化物中の水分除去後十分に加熱することによって熟成することができ、鋼板の加熱保持温度としては $40\sim60^\circ\text{C}$ 、 $1\sim48$ 時間で確実に熟成することができる。このような熟成処理は、例えば無機系酸化物生成後に洗浄（リンス）した場合は、無機系酸化物の表面部の不均質な酸化物が洗い流されており、熟成の必要性はないが、無機系酸化物生成後の洗浄（リンス）を省略した場合は、不均質な酸化物が残存しており熟成することが好ましい。従って乾燥にとどめるか、熟成するかは必要に応じて行うものである。

【0020】

【実施例】次に本発明の実施例を挙げる。

実施例1

図1において、熱延鋼板（帯）1を酸洗装置2へ導き表面の熱間圧延による生成酸化物を酸洗除去して洗浄装置3で水洗後、熔融亜鉛系めっき装置4の前処理装置5でめっきに好適な温度に加熱し、熔融亜鉛系めっき浴6へ導入してめっきを施し、必要に応じて合金化炉7で加熱合金化処理を施し、次いで冷却装置8でほぼ常温に冷却して、引続き調質圧延機9で圧延してめっき鋼板1の形状を矯正した後、潤滑性向上用酸化膜生成装置10で無機系酸化物を生成して、潤滑性、化成処理性を付与し、次いで乾燥装置11で潤滑性向上用酸化膜中の水分を乾燥除去する。

【0021】実施例2

図2において、熱延鋼板（帯）1を酸洗装置2へ導き表面の熱間圧延による生成酸化物を酸洗除去して洗浄装置3で水洗後、熔融亜鉛系めっき装置4の前処理装置5でめっきに好適な温度に加熱し、熔融亜鉛系めっき浴6へ導入してめっきを施し、必要に応じて合金化炉7で加熱合金化処理を施し、次いで冷却装置8でほぼ常温に冷却して、引続き潤滑性向上用酸化膜生成装置10で無機系酸化物を生成して、潤滑性、化成処理性を付与し、次いで乾燥装置11で潤滑性向上用酸化膜中の水分を乾燥除去した後、調質圧延機9で圧延してめっき鋼板1の形状を矯正する。

【0022】実施例3

図3において、熱延鋼板（帯）1を酸洗装置2へ導き表面の熱間圧延による生成酸化物を酸洗除去して洗浄装置3で水洗後、熔融亜鉛系めっき装置4の前処理装置5でめっきに好適な温度に加熱し、熔融亜鉛系めっき浴6へ導入してめっきを施し、必要に応じて合金化炉7で加熱合金化処理を施し、次いで冷却装置8でほぼ常温に冷却し、次いで活性化処理装置12へ導き、めっき鋼板1表面の酸化物等を除去して活性化した後、調質圧延機9で圧延してめっき鋼板1の形状を矯正し、引続き潤滑性向上用酸化膜生成装置10で無機系酸化物を生成して、潤滑性、化成処理性を付与し、次いで乾燥装置11で潤滑性向上用酸化膜中の水分を乾燥除去する

【0023】実施例4

図4において、熱延鋼板（帯）1を酸洗装置2へ導き表面の熱間圧延による生成酸化物を酸洗除去して洗浄装置3で水洗後、熔融亜鉛系めっき装置4の前処理装置5でめっきに好適な温度に加熱し、熔融亜鉛系めっき浴6へ導入してめっきを施し、必要に応じて合金化炉7で加熱合金化処理を施し、次いで冷却装置8でほぼ常温に冷却し、次いで活性化処理装置12へ導き、めっき鋼板1表面の酸化物等を除去して活性化した後、引続き潤滑性向上用酸化膜生成装置10で無機系酸化物を生成して、潤滑性、化成処理性を付与し、次いで乾燥装置11で潤滑性向上用酸化膜中の水分を乾燥除去した後、調質圧延機9で圧延してめっき鋼板1の形状を矯正する。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、熔融亜鉛系めっき熱延鋼板にプレス性、化成処理性に優れた潤滑性向上用酸化膜を連続的に安定して、生成することができ工業的規模で高品質のプレス性、化成処理性に優れた熔融亜鉛系めっき熱延鋼板を量産することができるので、工業的に大きな効果を奏することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例を示すフロー図である。

【図2】 本発明の実施例を示すフロー図である。

【図3】 本発明の実施例を示すフロー図である。

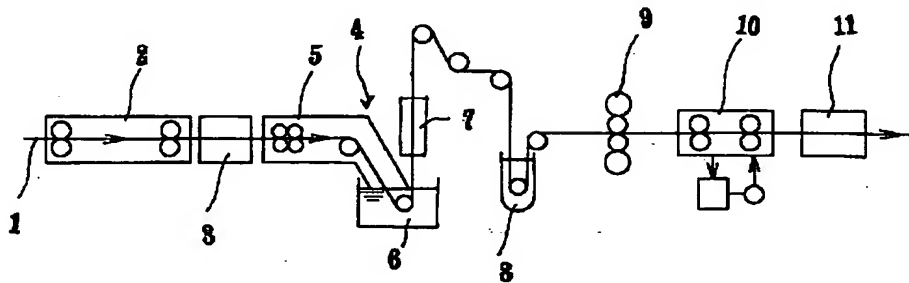
* 【図4】 本発明の実施例を示すフロー図である。

【符号の説明】

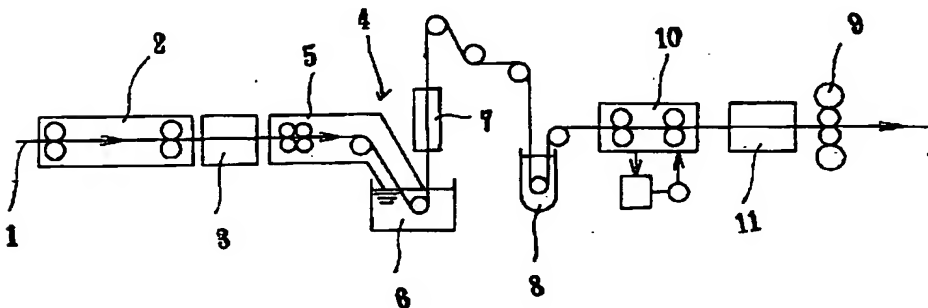
- | | |
|----|---------------|
| 2 | 酸洗装置 |
| 3 | 洗浄装置 |
| 4 | 熔融亜鉛系めっき装置 |
| 8 | 冷却装置 |
| 9 | 活性化処理装置 |
| 10 | 調質圧延機 |
| 11 | 潤滑性向上用酸化膜生成装置 |
| 12 | 乾燥装置 |

*

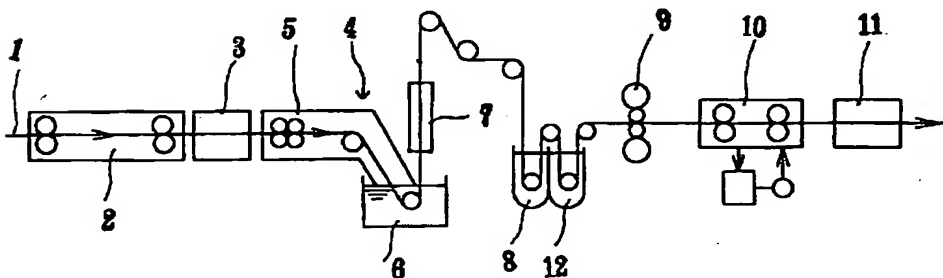
【図1】



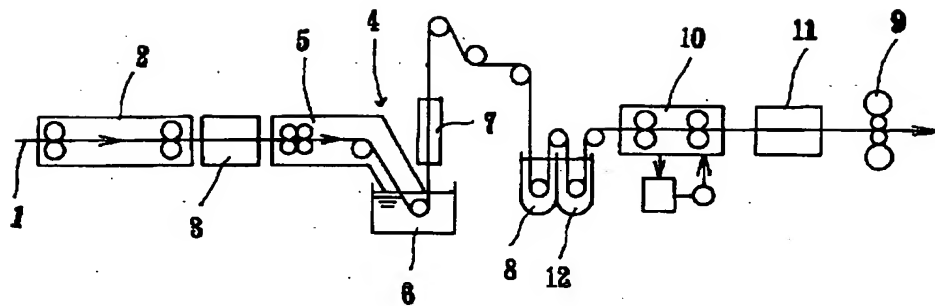
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 裕

愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株
式会社名古屋製鐵所内